

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-101630

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl. ⁴	G 03 G	9/087	9/09	9/08	識別記号	戸内整理番号	PI	技術表示箇所
	G 03 G	9/087	9/09	9/08	G 03 G	9/08	381	
							361	
							371	

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全18頁)

(21)出願番号	特願平7-257816	(71)出願人	000001270
		コニカ株式会社	
(22)出願日	平成7年(1995)10月4日	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
		石橋 昭一郎	
		東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内	
		阿部 次男	
		東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内	

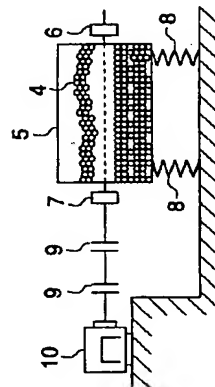
(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 装置の小型化及び色ズレを起さない多重画像、一括転写プロセスに於いて、長期に亘り、安定した画像濃度及び転写特性を実現するために、着色樹脂粒子の表面に均一に外添剤をソフトに固定化した静電荷像現像用トナーを得る。

【構成】 少なくとも樹脂及び着色剤とからなる着色粒子に微粒子を添加してなり、該微粒子が着色粒子表面に固定化処理されてなるトナーにおいて、該固定化処理が、実質的に球形の混合媒体の存在下に着色粒子と微粒子を混合し、且つ、混合時の着色粒子の温度が樹脂のガラス転移温度(℃)をT_gとした時に下記に示す温度範囲で処理された後に、混合媒体を取り除くことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

T_g-20℃≦固定化処理温度≦T_g+20℃



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂及び着色剤とからなる着色粒子に微粒子を添加してなり、該微粒子が着色粒子表面に固定化処理されてなる静電荷像現像用トナーの製造方法において、該固定化処理が、実質的に球形の混合媒体の存在下に着色粒子と微粒子を混合し、且つ、混合時の着色粒子の温度が樹脂のガラス転移温度(℃)をT_gとした時に下記に示す温度範囲で処理された後に、混合媒体を取り除くことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

T_g-20℃≦固定化処理温度≦T_g+20℃

【請求項2】 前記混合媒体の体積平均粒径が0.1〜1.0μmであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 前記混合媒体の比重が2.0〜4.0であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 前記混合媒体と着色粒子の表比が下記に示す体積比で処理されることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

混合媒体：着色粒子=1：2〜2：1

【請求項5】 少なくとも樹脂及び着色剤とからなる着色粒子に微粒子を添加してなるトナーの製造方法において、該微粒子の体積平均粒径が50〜1000nmであり、かつ、前記着色粒子表面に10〜90%の固定化率で固定化されてなることを特徴とする請求項1〜4の何れか一項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 前記微粒子が無機微粒子又は樹脂微粒子であることを特徴とする請求項1〜5の何れか一項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 少なくとも樹脂及び着色剤とからなる着色粒子に微粒子を添加してなり、該微粒子が着色粒子表面に固定化処理されてなるトナーにおいて、着色粒子と微粒子の予備混合工程を経た後、固定化工程を行うことを特徴とし、該予備混合時の着色粒子の温度が樹脂のガラス転移温度(℃)をT_gとしたときに、下記に示す温度範囲で予備混合することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

予備混合温度(℃)≦T_g-30℃

【請求項8】 少なくとも着色粒子と微粒子の予備混合工程を経た後、固定化工程を行う静電荷像現像用トナーの製造方法において、固定化工程時の着色粒子の温度が樹脂のガラス転移温度(℃)をT_gとした時に下記に示す温度範囲で処理することにより、10〜90%の固定化率で固定化してなることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

T_g-20℃≦固定化処理温度≦T_g+20℃

【請求項9】 前記静電荷像現像用トナーの製造方法において、少なくとも下記に示す時間で保持されることを特徴とする請求項8に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【特許請求の範囲】

1min≦保持時間≦60min
【請求項10】 前記静電荷像現像用トナーの製造方法において、固定化工程時の昇温速度及び降温速度が下記に示すような速度範囲で処理することを特徴とする請求項8又は9に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

1.0℃/min≦昇温及び降温速度≦5.0℃/min
【請求項11】 前記静電荷像現像用トナーの製造方法において、混合機の操作翼の先端周速が下記に示すような速度範囲で処理することを特徴とする請求項8、9又は10に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

予備混合速度≧30m/sec

10m/sec≦固定化処理速度≦40m/sec

【請求項12】 前記静電荷像現像用トナーの製造方法において、固定化工程後に露処理工程を行うことを特徴とする請求項8〜11の何れか一項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項13】 少なくとも樹脂及び着色剤とからなる着色粒子に微粒子を添加してなるトナーの製造方法において、該微粒子の体積平均粒径が50〜1000nmであり、かつ、前記着色粒子表面に10〜90%の固定化率で固定化されてなることを特徴とする請求項8〜12の何れか一項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項14】 前記微粒子が無機微粒子又は樹脂微粒子であることを特徴とする請求項8〜13の何れか一項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンター等における2成分系の静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターでは、着色剤を含有した樹脂粒子を用いて静電荷像を可視化する方法が一般的であり、この着色樹脂粒子には、荷電制御、流動性向上等を目的として外添剤が使用されている。特に、特開昭62-182775号の如く流動性向上効果が大きいことから比較的小粒径の外添剤が添加されている。しかしながら、このような外添剤が添加された場合、現像器中で生じるストレーにより、外添剤がトナー中に埋没し、帯電値が変化したり、転写性の低下を引き起こすという欠点を有する。【0003】 また、カラー複写機、カラープリンターに於いては、複数の基本色を重ね合わせて画像形成を行う方法が一般的であり、小型化、色ズレ防止を目的として、現像剤を感光体に対して非接触状態で現像し、感光体上に全ての色を重ね合わせた後、一括して転写紙に転写する非接触現像一括転写方式が提案されている。

(3)

【0004】かかるプロセスに於いては現像時に、トナー・キャリア間の物理的付着力が現像性等に寄与する。即ち、外添剤の添加は、この物理的付着力を増大させ現像性の低下を引き起こし、一括転写時の転写ムラを引き起こす。この様な問題を解決するための、特開昭58-1157号の様に大粒径外添剤を用いる方法、又、特開昭48-8141号の様に、大粒径外添剤として有機微粒子を用いる方法が開示されている。更に、特開昭57-179866号の様に粒径の異なる2種類の外添剤と大粒径の外添剤を添加した場合、外添剤の増減を抑制でき、長期にわたって帯電性や現像性、転写性の安定した優れたトナーが得られる。しかしながら、この様な大粒径の外添剤を用いると、外添剤がトナーから離脱しやすく、キャリア表面の汚染による帯電電量化が発生する。また、遊離した外添剤は、ドラム傷やブレード傷などの原因になり、場合によっては結集体も形成し、回転するスリプ上で滑り現象を起こしてしまい、それにより現像の画像の画像濃度が低く、一部白く現像されない部分も発生するなどの画像欠陥の原因にもなる。

【0005】かかる問題を解決するため、特開平2-167561号や特開平4-328579号、特開平4-335357号の如く外添剤をハードに固定する方法が開示されている。従来においては、このハードな固定の方法として、例えばハイブリダイゼーションシステム等のようにパッチ式で高速で回転する滾動羽根やローターを有する微粒子の複合化装置を用いて、機械的な断力を与え、着色粒子表面に微粒子を打ち込むことで固定化を有する技術が知られている。しかしながら、この様な方法で固定化した場合、着色樹脂粒子表面に均一に固定化させることが難しく、帯電量の分布が広がったり、十分な流動性が得られない場合がある。

【0006】このような問題を解決するために、トナーを高温度で滾動混合する等の外添剤をソフトに固定化する方法が知られている（特開昭63-131149号）。しかし、従来の混合機、例えばベンジエルクミサ一等のように滾動羽根を有する固定容器型混合器やV型混合器等のように空腔回転型の混合器では高温での混合を行うと、着色粒子の凝集物が発生することがある。この為、粒度分布が変化してしまい、細い分け処理を行い凝集物を取り除かなければならない等の問題がある。

【0007】本発明が解決しようとする課題は、着色粒子表面に50～1000nmの微粒子をソフトに固定化することにより、長期に亘り、安定した帯電性と、高くかつ安定した転写性を維持し、また、装置の小型化及び色ズレを起こさないことを目的とした多量現像、一括転写プロセスに於いても、長期に亘り、安定した画像濃度を表現し、安定した転写特性を実現する静電荷現像用トナーを製造するための手段を提供することを目的とする。

4

る。【0008】課題を解決するための手段】以上の目的を達成するため、本発明の静電荷現像用トナーは、少なくとも着色樹脂粒子に微粒子を添加したなり、該微粒子が着色粒子表面に10～90%の固定化率で固定化されてなることを特徴とする。また、該トナーを得るための製造方法は、実質的に球形の混合媒体の存在下に着色粒子と微粒子を混合し、且つ、混合時の着色粒子の温度が樹脂のガラス転移温度をTg+20℃とした時に、Tg-20℃≤固定化率≤Tg+20℃の温度範囲で処理することと特徴とする。本発明における混合媒体が実質的に球形であるとは、球形又は球形に近い楕円形であることをいう。具体的には、混合媒体の短径aと長径bの平均の比a/bが0.8～1.0であることが好ましく、特に0.9～1.0であることが好ましい。このような実質的に球形の混合媒体を用いることにより、着色粒子の表面に対する微粒子の固定化状態を十分に均一化することができ、混合媒体の体積平均粒径は長径と短径の平均であり、0.1～1.0mmであることが好ましく、特に0.5～5mmであることが好ましい。また、前記混合媒体の比重は、2.0～4.0であることが好ましい。更に、前記混合媒体と着色粒子の充填比が、混合媒体：着色粒子＝1：2～2：1の体積比で処理されることが好ましい。混合媒体の材質は、その比重と、混合される着色粒子及び微粒子とのコンタミネ（汚染性）を考慮して適宜選択される。具体的には、プラスチック、鉄、ガラス、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素等から選択される。

【0009】また、本発明の別の態様では、該トナーを得るための製造方法は、着色粒子と微粒子の予備混合工程を経た後、固定化工程を行うことを特徴とし、予備混合工程時の着色粒子の温度が樹脂のガラス転移温度（℃）をTgとした時に、予備混合温度≤Tg-30℃、Tg-20℃≤固定化率≤Tg+20℃の温度範囲で行う。固定化工程時の着色粒子の温度は、Tg-20℃≤固定化率≤Tg+20℃の温度範囲で処理することが好ましい。本発明においては、混合時の焼付翼周速が、予備混合速度≥30m/sec、10m/sec≤固定化率≤40m/secの範囲であることが好ましい。また、固定化工程時の処理温度範囲で1min≤保持時間≤60minの時間保持することが好ましい。更に、1.0℃/min≤昇温及び降温≤5.0℃/minの速度範囲で品温の調整をすることが好ましい。これにより、前者で用いた混合媒体を用いた良好な結果を得ることができる。

【0010】本発明に用いる微粒子としては、体積平均粒径が50～1000nmであることが好ましく、また、該微粒子は無機微粒子でも樹脂微粒子でもよい。【0011】以下、本発明を具体的に説明する。【0012】2成分現像剤では、流動性及び帯電性を確保するために、一般に、無機、又は有機微粒子を外添剤

5

加しているが、粒径が小さくなるほど流動性付与効果は大きくなる。また、帯電性はキャリアと接する最表面の外添剤に支配され、外添剤の表面の帯電性を制御することによりコントロールでき、外添剤の粒径が小さすぎたり、外添剤の衝撃によりトナー中に埋没したりすると、トナー表面とキャリアが接触し、トナーの帯電性が影響を及ぼし、帯電性の低下が生じる。これに対して、大粒径外添剤を用いると外添剤の埋没は防止でき、また、粒径が大きくなるため流動性が悪くなること、また樹脂粒子表面との接着力が弱い、外添剤の離脱が発生し、キャリア表面の汚染による帯電電量変化（数1）

$$Fd = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{固定化トナー} - \text{未処理トナー}}{\text{添加外添剤} - \text{未処理トナー}} \right) \right\} \times 100 (\%)$$

【0015】固定化トナー：固定化トナーのBET比表面積（m²/g）
未処理トナー：未処理トナーのBET比表面積（m²/g）
添加外添剤：添加した外添剤のBET比表面積（m²/g）
なお、BET比表面積は結晶化研究所（株）製 Flow sorb 2300を用い、BET1点法により測定したものである。

【0016】上記の温度範囲がTg-20℃以下では固定化率Fdが10%に達せず、微粒子は単に着色粒子の表面に付着しているだけの状態であり、微粒子が曝露した上記のような問題が発生する。また、Tg+20℃以上では、固定化率Fdが90%を超え、外添剤微粒子が過剰に固定化されて、着色粒子表面の影響が大きくなり、大粒径外添剤の効果なくなると、また、トナー同士で凝集が発生し、粒度分布が変化したり、帯電量が変化し、トナー分散や画像劣化が発生する。一方、Tg-20℃以下で、且つ処理強度を上げて固定化を試みた場合でも、混合媒体の強度では外添剤を打ち込むだけの衝撃力では付与できず固定化率Fdは10%以下で不十分であった。たとえこのときの固定化率Fdが10%以上になっても、それでも、それはハードな固定状態となり、目的とする効果は得られない。

【0017】また、従来、大粒径外添剤を添加した場合の問題であった流動性付与効果の低下に対しては、実質的に球形の混合媒体の存在下、Tg-20℃≤固定化率≤Tg+20℃の温度範囲で処理することで改善されることがわかった。

【0018】外添剤は、上記の優れた効果を発揮するのには粒径が、50nm以上の物を使用するのがよい。50nm以下の物では大粒径外添剤の特徴である埋没抑制効果は得られず、固定化により完全に埋没してしまふ。また、1000nm以上の物では流動性の低下が著

(4)

6

*や、遊離外添剤による、ドラム傷やブレード傷、凝集体の形成による画像欠陥の原因にもなる。

【0013】そこで本発明によれば、大粒径の外添剤の離脱防止に対して、実質的に球形の混合媒体の存在下、Tg-20℃≤固定化率≤Tg+20℃の条件下で、樹脂粒子と外添剤を複合化し、樹脂粒子表面に外添剤を均一に固定化している。この固定化の状態は、外添剤とトナーのBET比表面積から次式のような固定化率Fdを定義した。

$$Fd = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{固定化トナー} - \text{未処理トナー}}{\text{添加外添剤} - \text{未処理トナー}} \right) \right\} \times 100 (\%)$$

しく、上記の温度範囲で処理をしても改善できない。【0019】本発明で用いられるトナーは結晶樹脂と着色剤と必要に応じて使用されるその他の添加剤とを含有した着色粒子に本発明の微粒子を添加したトナーである。その平均粒径は体積平均粒径で通常、1～30μm、好ましくは5～15μmである。

【0020】着色粒子を構成する結晶樹脂としては特に限定されず、従来公知の種々の樹脂が用いられる。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。この樹脂のガラス転移温度としては定着性及びブロッキング改善のため、45～70℃、好ましくは52～65℃である。この温度が低い場合には微粒子の固着は良好となるが、ブロッキング性が低下し、いわゆる現像器内面で凝集やトナーのキャリアに対する腐蝕の問題を生ずる。一方、ガラス転移温度が高い場合には、ブロッキングの問題は発生しないが、紙に対する接着性が低下し、定着性が低下する問題を生ずる。

【0021】着色剤としては特に限定されず、従来トナー一用として公知の、カーボンブラック・ニグロシン染料・アニリンブルー・カルコイルブルー・クロムイエロー・ウルトラマリンブルー・デュポンオイルレッド・キノリンイエロー・メチレンブルー・クロロライド・フタロシアニンブルー・マラカイトグリーン・オクサレート・ローズベンガル等が挙げられる。

【0022】例えば黒トナーとしてはカーボンブラック・ニグロシン染料等が使用され、イエロー、マゼンタ、シアントナーに必要な顔料としては、C. I. ビグメントブルー15・3、C. I. ビグメントブルー15・6、C. I. ビグメントブルー68、C. I. ビグメントレッド48・3、C. I. ビグメントレッド122、C. I. ビグメントレッド212、C. I. ビグメントレッド57・1、C. I. ビグメントイエロー17、C. I. ビグメント

(5)

イエロー8-1、C、I、1、ビグメントイエロー154等の顔料を好適に使用することができる。
【0023】その他の添加剤としては例えばサリチル酸誘導体・アゾ系金属錯体等の荷電制御剤、低分子量ポリオレフィン・カルナウバワックス等の定着性改良剤等が挙げられる。

【0024】本発明を構成するための無機微粒子としては、各種無機酸化物、窒化物、ホウ化物等が好適に使用される。例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、シリコンニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タンタル、酸化スズ、酸化アルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、酸化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化チタン、窒化ホウ素等があげられる。更に、上記無機微粒子に疎水化処理を行ったものでもよい。疎水化処理を行う場合には、各種チタンステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩によって疎水化処理することも好ましい使用される。

【0025】疎水化をするための材料例としては、チタンカップリング剤として、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリオクタテロールチタネート、イソプロピルトリデシルチタネート、フェニルチタネート、ビス(ジオクチルペンタデシル)オキセチレンチタネートなどがある。更に、シランカップリング剤としては、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジル)アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0026】更に、ポリシロキサンをアミノ変性したシリコーンオイルも使用することができる。この例としては、ポリシロキサンに対してγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルメチルジメトキシシランで処理したものなどがあげられる。

【0027】脂肪族及びその金属塩としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキシン酸、モンタン酸、オレイ

(6)

ルアクリルアミド・メタクリルアミド・N-ブチルメタクリルアミド・N-オクタデシルアクリルアミド等のアクリル酸或いはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体も単独或いは組み合わせて使用することができる。

【0031】更に、樹脂微粒子としては現像剤を長期に渡って使用した場合でも安定であることが必要である。このためには、種々の架橋剤によって樹脂微粒子自体を架橋し、硬度の高いものとして使用することが好ましい。この架橋剤の例としては、ジエチレングリコール・ジアクリレート・トリエチレンジグリコール・エチレングリコール・ジメチルシリレート・エチレングリコール・エチレンジグリコール・トリエチレンジグリコール・ジメチルシリレート・トリエチレンジグリコール・ジメチルシリレート等が挙げられる。架橋剤の使用量は必要とする架橋度によって適宜使用量を調整して使用されることが望ましい。架橋剤が多量となると硬度は高くなるものの、もろくなり、逆に耐久性が低下する問題が発生し、架橋剤の添加量が過小であると架橋剤の効果を発現することができない。

【0032】樹脂微粒子の製造方法としては乳化重合法や懸濁重合法によって作成することができる。乳化重合法は、界面活性剤を含有する水中に上記単量体を添加し乳化させた後に重合する方法であり、界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリビニールアルコール、エチレンオキシド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として使用されている物ならば全て使用することができ、特に限定されない。更に、反応性乳化剤の使用や、親水性単量体、例えば酢酸ビニルやアクリル酸メタクル等の過酸塩系開始剤による重合や、水溶性単量体を共重合する方法や、水溶性樹脂やオリゴマーを使用する方法や、分解型乳化剤を用いる無乳化重合法も好適である。反応性乳化剤としてはアクリル酸アミドのスルホン酸塩やマレイン酸誘導体の塩類等があげられる。無乳化重合法は残存乳化剤の影響が無く、有機微粒子を単体で使用する場合には好適である。

【0033】樹脂微粒子を合成するために必要な重合開始剤には、過酸ベンゾイル、過酸化ラウリン等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピル等のアゾ系の重合開始剤があげられる。これらの添加量は単量体に対して、0.1〜2重量%が好ましい。この量より過小である重合反応が不足し、単量体自体の残留の問題を生ずる。更に、過剰である重合開始剤の分解物が残留し樹脂性に影響を与え、更に重合反応が早すぎるために分子量が小さくなる問題を生じ、更に、乳化重合法等では重合開始剤として過酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム等を使用することができ

10

る。
【0034】なお、上記無機微粒子及び樹脂微粒子は組み合わせて使用してもよい。
【0035】微粒子の添加量は、トナーに対して概ね0.1〜5.0重量%添加することがよい。この添加量が過小であると本発明の目的である、転写性の改善効果がなく、過剰であると添加する微粒子の濃度による感光体に対する傷や現像剤の搬送不良の問題等が発生する。

【0036】なお、本発明に於いては上記本発明を構成する微粒子以外に、いわゆる小粒径の無機微粒子を添加することも好適である。この場合、使用される無機微粒子としては特に限定されるものではなく、前述に記載された無機微粒子を使用することができ、更に、疎水化処理をして使用することが好ましく、この場合の疎水化処理としても前述に記載した疎水化処理を用いて処理することが好ましい。この場合の小粒径の無機微粒子としては、数平均一次粒子径で5〜50nmのものも好適に使用される。この粒径が大きい場合には、目的とする流動性改善の効果が発現されず、一方で小さい場合には流動性に對する付着性が高くなることから、流動性の改善効果が発現されない。

【0037】本発明に於いて微粒子を着色粒子表面に固定化する具体的な装置としては、パイブローミル、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディグミキサー、ナクターミキサー、Wコーンミキサー等を使用することができ、中でもパイブローミルは、着色粒子と微粒子と混合媒体を充填した混合容器に回転重畳式によって発生する運動力を与え、混合媒体の移動による対流混、混合媒体同士の新突による圧縮作用やせん断作用を利用した固定化、混合媒体と容器壁との新突による摩擦作用を利用した混合等によってミクロ的に均一な固定化を行うことができる。また、外部からの加熱の容易性や連続処理が可能であるなどの観点で好適に使用することができる。

【0038】図1は本発明に係わるパイブローミルの詳細を示す説明図である。5はパイブローミル本体、6、7は偏心振動源、8はスプリング、9はフレキシブルシヤフトカップリング、10はモーターである。このパイブローミルでは、偏心振動源6、7によって振動させ、本体内の混合媒体4と着色粒子及び微粒子とは軟弱な衝撃作用、せん断作用、摩擦作用を行わせ固定化処理を進めるものである。混合媒体4はミル本体5の全体で運動しつつ衝突を繰り返すので、着色粒子に微粒子がミクロ的に均一に分散されつつ固定化されるようになる。また温度の制御方法としては、外部より温水を用いて必要な温度に調整することが好ましい。このとき、温度の測定方法、トナーが混合されている状態、トナーが流動している部位の温度を測定するものである。また更に、固着処理後に冷水を流通させ、冷却、解凍工程を行うことが好ましい。

60

(7)

11

【0039】本発明においては、上述のように特定の条件下で着色粒子と微粒子を予備混合した後、固定化工程を行うことを特徴としており、予備混合工程においては、機械的衝撃力の大きい条件で、かつ着色粒子の樹脂のガラス転移温度を $T_g - 30$ ℃としたときに、予備混合温度 $\leq T_g - 30$ ℃の材料温度の範囲で混合するので、着色粒子と微粒子との静電吸引力に更にメカニカル効果や、更に微粒子の1次粒子への溶解効果等が付与され、その結果着色粒子の表面上に微粒子が密着に分散し、均一に付着した状態の混合物を短時間に得ることができる。

【0040】なお、予備混合時の機械的衝撃力の小さくなる摩擦速度が 30 m/sec より小さい場合には、微粒子の1次粒子への溶解効果が不足し、着色粒子表面に均一に付着することができなくなり、いわゆる微粒子の遊離を引き起こす。また、予備混合時の速度が $T_g - 30$ ℃よりも高くなる場合には、微粒子が着色粒子表面上に均一に付着しきつていないから着色粒子表面が軟化し始めるため、着色粒子の凝集や遊離を引き起こす。

【0041】一方、固定化工程において、予備混合工程よりやや機械的衝撃力を低下させ、かつ材料温度を $T_g - 20$ ℃ \leq 固定化温度 $\leq T_g + 20$ ℃に高くして処理しているため、着色粒子の表面に好適に付着した微粒子を遊離させることなく容易にかつソフトに固定化することができる。

【0042】一方、 $T_g - 20$ ℃以下の温度で摩擦速度を 40 m/sec 以上にして機械的衝撃力を上げて処理した場合に、このときの固定化率 F_d が10%以上になったとしても、それはハードな固定化状態となり、目的とする効果は得られない。

【0043】また、上記固定化温度で $1\text{ min} \leq$ 保持時間 $\leq 60\text{ min}$ の範囲で保持することができ、着色粒子表面に微粒子を均一に固定化することができる。更に、 $1.0^\circ\text{C/min} \leq$ 昇温及び降温 $\leq 5.0^\circ\text{C/min}$ の品温の速度範囲で品温調整を行っているため、槽内での品温のばらつきやプロッキングも起こらず、槽内も常に均一な状態で固定化処理することが可能で、非常に均一な固定化状態を達成できる。

【0044】なお、 5.0°C/min 以上の速い速度で昇温させた時には、槽内の温度分布がばらつき、非常に高温の部分とほとんど温度の変化していない部分とが存在し、着色粒子表面上の固定化状態も不均一な状態となる。また、 1.0°C/min 以下の速い速度で通過した場合は、摩擦時間が非常に長くなり、着色粒子表面に付着した微粒子が徐々に遊離し、槽内の遊離状態が悪化してプロッキング等を引き起こす場合がある。このことから、均一な状態で固定化を行なうためには、昇温速度は適正な速度で行い、保持時間をある程度設けることが好ましい。槽内全体が均一な一定温度になった状態

12

態で固定化を進行させることで、非常に均一な固定化状態が達成される。

【0045】本発明は、上記の条件が全て満たされたときに長期に亘り、安定した帯電性と、高く且つ安定した転写性を維持し、優れた現像剤性能を発現する。これらの内いずれかの条件が、範囲からはずれた場合には上記のような問題が発生し、目的とする性能の現像剤は得られないものではない。

【0046】又、温度の制御方法としては、外部より温水等を用いて必要な温度に調整することが望ましい。この時温度の測定方法は、トナーが媒材混合されている状態でトナーが流動している部位の温度を測定するものである。また更に、固着処理後に冷水を流通させ、冷却工程を行うことが好ましい。

【0047】また、本発明では同一の摩擦混合装置で全て処理を行うため、2種以上の微粒子を同時に、或いは別々に固定化することも可能である。また固定化処理後に流動性向上剤等を添加、混合してもよい。

【0048】画像を感光体上へ形成する方式としては接触画像で画像を形成する方法でもよく、カラー画像を形成する場合には、現像剤を非接触状態で感光体上へ繰返し画像を形成し、フルカラー画像を形成する方式でもよいし、接触式は非接触状態で1色ずつ感光体へ形成し逐次感光体より中間転写体へ転写し、その中間転写体でフルカラー画像を形成する方法でもよい。

【0049】非接触状態で現像を行う場合には、薄層形成方式で現像剤を搬送する方法が好ましい。薄層形成方式では現像剤担持体表面に現像剤域で $20 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の現像剤層を形成する方式を示す。この薄層形成を行う場合には磁気力を使用する磁性ブレードや現像剤担持体表面に現像剤層規制帯を押圧する方式等がある。更に、ウレタンブレードや降着鋼板等を現像剤担持体表面に接触させ現像剤層を規制する方法もある。

【0050】現像剤担持体としては、担持体内部に磁石を内蔵した現像剤が用いられ、現像剤担持体表面を形成するものとしてはアルミニウムや表面を酸化処理したアルミニウム或いはステンレス製のものが用いられる。

【0051】押圧規制帯材の押圧規制力としては $1 \sim 5\text{ gf/mm}$ が好適である。押圧力が小さい場合には規制力が不足するため搬送が不安定になり、一方、押圧力が大きい場合には現像剤に対するストレスが大きくなるため、現像剤の耐久性が低下する。好ましい範囲は $3 \sim 10\text{ gf/mm}$ である。

【0052】現像剤担持体と感光体表面の間隙 (D_s) は現像剤層よりも大きいことが必要で、現像剤層よりも間隙が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上広いことが好ましい。特に好適な範囲としては $15 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。更に、現像剤アスとしてDC成分に加えて、交番電圧としてACバリアスを印加する方式がよい。交番電圧としては $100 \sim 3000\text{ Hz}$ 、電圧としてはピークからピーク (V

(8)

13

p-p)の絶対値で $500 \sim 2000\text{ V}$ が好適な範囲である。この範囲を超えた場合には交番電界の効果である弱帯電性トナーの引き戻し効果が発現されず、更にこの範囲よりも小さい場合にも同様に交番電界の作用が発現されない。

【0053】現像剤担持体の大きさとしては直径が $10 \sim 40\text{ mm}$ のものが好適である。直径が小さい場合には現像剤の混合が不足し、トナーに対して帯電付与を行うに充分な混合を確保することが困難となり、直径が大きくなるとは現像剤に対する遠心力が大きくなり、トナーの飛散の問題を生ずる。

【0054】

【作用】本発明においては、実質的に球形の混合媒体が存在下に着色粒子と微粒子を混合し、且つ、混合時の着色粒子のガラス転移温度 (T_g) を T_g とした時に、 $T_g - 20$ ℃ \leq 固定化処理温度 $\leq T_g + 20$ ℃の温度範囲で処理しているため、媒体の分散効果により、均一な固定化、添加微粒子の分散が達成でき、着色粒子の凝着や凝集は一切起こらず、篩い分け工程を省略できる。しかも実質的に球形である混合媒体の混合容器内への充填率を高くすることが可能となり、着色粒子及び微粒子と混合媒体を高い確率で接触させることができ、短時間での混合、固定化が達成される。また、媒体から与えられる衝撃力はブレードタイプの固定化装置に比較して微小であり、媒体の種類を適宜選択することにより混合強度を自由に調整することも可能で、目的とするソフトな固定化は十分達成される。

【0055】本発明の別の態様においては、着色粒子と

(着色粒子製造例)
(着色粒子製造例1)

ポリエステル樹脂 (ガラス転移温度 $= 57^\circ\text{C}$)
カーボンブラック

ポリプロピレン
ポリプロピレン

上記成分を混練、粉砕、分级して体積平均粒径 $8.5\text{ }\mu\text{m}$ の着色粒子を得た。これを「黒着色粒子1」とする。

【0059】(着色粒子製造例2) 着色粒子製造例1に於いて、カーボンブラックの代わりにC、I、ピグメントイエロー17を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「Y着色粒子1」とする。

【0060】(着色粒子製造例3) 着色粒子製造例1に於いて、カーボンブラックの代わりにC、I、ピグメントレッド122を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「M着色粒子1」とする。

【0061】(着色粒子製造例4) 着色粒子製造例1に於いて、カーボンブラックの代わりにC、I、ピグメントブルー15:3を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「C着色粒子1」とする。

【0062】[添加微粒子製造例]

(微粒子1) 乾式シリカ (数平均一次粒子径 100 nm

14

* 微粒子との予備混合工程においては、機械的衝撃力の大きい条件で、かつ着色粒子の樹脂のガラス転移温度 (T_g) を T_g としたときに、予備混合温度 $\leq T_g - 30$ ℃の材料温度の範囲で摩擦混合するので、着色粒子と微粒子との静電吸引力に更にメカニカル効果や、更に微粒子の1次粒子への溶解効果等が付与され、その結果着色粒子の表面上に微粒子が密着に分散し、均一に付着した状態の混合物を短時間に得ることができる。このような状態の混合物は、微粒子に由来する白色の粒子が現れ、均一に付着した状態の混合物とは明らかに異なる。

【0056】そして、固定化工程においては、予備混合工程より機械的衝撃力を低下させ、かつ材料温度を $T_g - 20$ ℃ \leq 固定化温度 $\leq T_g + 20$ ℃に高くして処理しているため、着色粒子の表面に好適に付着した微粒子を遊離させることなく容易にかつソフトに固定化することができる。また、固定化温度で $1\text{ min} \leq$ 保持時間 $\leq 60\text{ min}$ の範囲で保持することができ、着色粒子表面に微粒子を均一に固定化することができ、更に、 $1.0^\circ\text{C/min} \leq$ 昇温及び降温 $\leq 5.0^\circ\text{C/min}$ の品温の範囲で品温調整を行っているため、槽内での品温のばらつきやプロッキングも起こらず、トナーの遊離、分け工程を行うことが望ましいがこれを省略することも出来る。槽内を常に均一な状態で固定化処理することが可能で、非常に均一な固定化状態を達成できる。

【0057】

【実施例】以下、本発明を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0058】実施例1

成分

重量部

100

10

2

m) 100 g に、ヘキサメチルジシラン 15 g をメタノール中で30分攪拌、濾過、乾燥後、解砕して作製した。

【0063】(微粒子2) 乾式シリカ (数平均一次粒子径 15.5 nm) を、微粒子1と同様の方法で作製した。

【0064】(微粒子3) アモルファスチタニア (数平均一次粒子径 150 nm) を、微粒子1と同様の方法で、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 10 g を用いて処理し、作製した。

【0065】(微粒子4) アモルファスチタニア (数平均一次粒子径 20 nm) を、微粒子3と同様の方法で作製した。

【0066】(微粒子5) 乳化重合法により作製したメチルメタクリレート (MMA) 微粒子 (数平均一次粒子径 50 nm) を用いた。

【0067】(微粒子6) 乳化重合法により作製したメ

(9)

15

チルメタアクリレート (MMA) 微粒子 (数平均一次粒子径1200nm)を用いた。
【0068】(トナー製造例) 上記着色粒子と微粒子を三井ヘンシェルミキサー (FM-10B) に予備混合し、混合媒体の充填された図1のバイブローミルに連続的に供給し、ジャケットに温水を流通させるように、また使用し口での温度が以下に示す温度になるように、また使用した媒体の径、比重、充填比を「表1」に示したような条

16

件でそれぞれ固定化処理を行い、その後、冷水を流通させたミルにもう一度通過させることで冷却を行い、処理品を捕集回収して本発明のトナーを得た。更に比較として、媒体を使用しない、維持型の装置についても固定化処理を行った。表1、2にその条件及び結果を示す。
【0069】
【表1】

トナー製造例	着色粒子	添加微粒子	種類 添加量	処理装置				固定化用Pd 溶解物
				温度 (℃)	媒体径 (μm)	媒体比重 (g/cm ³)	媒体：着色粒子 (体積比)	
黒トナー1	黒着色粒子1	微粒子1	3.0	70	2	2.0	1 : 2	80
Ｙトナー1	Ｙ着色粒子1	微粒子1	3.0	70	2	2.0	1 : 2	82
Ｍトナー1	Ｍ着色粒子1	微粒子1	3.0	70	2	2.0	1 : 2	83
Ｃトナー1	Ｃ着色粒子1	微粒子1	3.0	70	2	2.0	1 : 2	81
黒トナー2	黒着色粒子1	微粒子1	4.0	70	2	2.0	1 : 2	71
Ｙトナー2	Ｙ着色粒子1	微粒子1	4.0	70	2	2.0	1 : 2	71
Ｍトナー2	Ｍ着色粒子1	微粒子1	4.0	70	2	2.0	1 : 2	75
Ｃトナー2	Ｃ着色粒子1	微粒子1	4.0	70	2	2.0	1 : 2	74
黒トナー3	黒着色粒子1	微粒子3	3.0	65	2	2.0	1 : 2	74
Ｙトナー3	Ｙ着色粒子1	微粒子3	3.0	65	2	2.0	1 : 2	75
Ｍトナー3	Ｍ着色粒子1	微粒子3	3.0	65	2	2.0	1 : 2	73
Ｃトナー3	Ｃ着色粒子1	微粒子3	3.0	65	2	2.0	1 : 2	74
黒トナー4	黒着色粒子1	微粒子3	3.0	70	5	2.0	1 : 2	87
Ｙトナー4	Ｙ着色粒子1	微粒子3	3.0	70	5	2.0	1 : 2	88
Ｍトナー4	Ｍ着色粒子1	微粒子3	3.0	70	5	2.0	1 : 2	88
Ｃトナー4	Ｃ着色粒子1	微粒子3	3.0	70	5	2.0	1 : 2	87
黒トナー5	黒着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	4.0	1 : 2	90
Ｙトナー5	Ｙ着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	4.0	1 : 2	90
Ｍトナー5	Ｍ着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	4.0	1 : 2	90
Ｃトナー5	Ｃ着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	4.0	1 : 2	90
黒トナー6	黒着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	2.0	2 : 1	88
Ｙトナー6	Ｙ着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	2.0	2 : 1	90
Ｍトナー6	Ｍ着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	2.0	2 : 1	90
Ｃトナー6	Ｃ着色粒子1	微粒子5	3.0	70	2	2.0	2 : 1	89

(10)

【0070】

17

* * 【表2】

トナー製造例	着色粒子	添加微粒子		処理装置				固定化用Pd 解凍率 (%)			
		種類	添加量 (重量%)	温度 (℃)	媒体径 (μm)	媒体比重 (g/cm ³)	媒体：着色粒子 (体積比)				
黒トナー7	黒着色粒子1	微粒子1	3.0	70	—	—	—	85	×	(発生)	
Yトナー7	Y着色粒子1	微粒子1	3.0	70	—	—	—	86	×	(発生)	
Mトナー7	M着色粒子1	微粒子1	3.0	70	—	—	—	85	×	(発生)	
Cトナー7	C着色粒子1	微粒子1	3.0	70	—	—	—	87	×	(発生)	
黒トナー8	黒着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
Yトナー8	Y着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
Mトナー8	M着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
Cトナー8	C着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
黒トナー9	黒着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
Yトナー9	Y着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
Mトナー9	M着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
Cトナー9	C着色粒子1	微粒子5	3.0	83	—	—	—	—	×	(発生)	
黒トナー10	黒着色粒子1	微粒子6	3.0	35	媒体型	2.0	2.0	1:2	2	×	(発生)
Yトナー10	Y着色粒子1	微粒子6	3.0	35	媒体型	2.0	2.0	1:2	1	×	(発生)
Mトナー10	M着色粒子1	微粒子6	3.0	35	媒体型	2.0	2.0	1:2	1	×	(発生)
Cトナー10	C着色粒子1	微粒子6	3.0	35	媒体型	2.0	2.0	1:2	2	×	(発生)

【0071】(実施テスト)

(キャリアの製造法) 比重5.0、重量平均粒径40μm、1000エルステッドの外部磁場を印加したときの飽和磁化が62emu/gのCu-Znフレイト粒子の表面に、メチルメタアクリレート/スチレン=6/4の組成の共重合体を被覆層の平均厚が2.0μmとなるように作製した。

【0072】(現像剤製造法) 上記キャリア55.8g

と、表1において懸集物や凝着の発生しなかったトナー42gとをV型混合機を用いてテスト温度(20℃:50%R, H.)において20分間混合し、イエロー(Y)、マゼンダ(M)、シアン(C)、黒の4色の現像剤をそれぞれ作製した。

【0073】《評価装置、条件》評価は、感光体上に全

(11)

19

ての色を重ね合わせ後、一括して転写紙に転写する非接触現像一括転写方式のコンカ製カラー複写機Konica 9028を改造して使用した。条件は下記に示す条件である。感光体としては積層型有機感光体を使用した。

【0074】感光体表面電位=-550V
DCバイアス=-250V
ACバイアス=V_{p-p}:-50~-450V
交番電圧周波数=1800Hz
Dsd=300μm
押圧規則力=10gf/mm
押圧規則部材=SUS416(磁性ステンレス製) / 直径3mm
現像剤層厚=150μm
現像剤担持体=20mm

《評価項目、方法》テストはN、N、環境条件(20℃:5.0%R.H.)に於いて、実写評価を10000枚行い、その初回と10000枚複写後の現像性・転写性と流動性、白筋、ドラム傷及びトナーの偏り飛散等の評価をした。また、重ね合わせ色の転写性の評価については4色の現像剤をY、M、C、黒の順で感光体上に現像しその転写性の評価をした。

【0075】(1) 現像性
オリジナル濃度1.3 2.0cm×5.0cmのバッチを現像し、1cm²当たりの現像トナー量を算出した。

20

【0076】(2) 転写性
現像性測定と同様に、総現像量に対する転写体上トナーの比率で測定した。

【0077】(3) カラー・トナー重ね合わせ色転写性
感光体上にY、M、C、黒の順でトナーを重ね合わせて現像し、これを転写体上に転写した時の重ね合わせ色の評価を目標で行った(O(良)→Δ(悪))。

【0078】(4) 流動性
トナーの静電密度を川北式静電密度測定装置を用いて測定した。また実機テスト中におけるトナー供給性の評価をした。

【0079】(5) 白筋
実写画像を肉眼観察することにより、評価した。これはトナー及び離脱剤の凝集体の形成による画像欠陥の評価となる。

【0080】(6) ドラム傷
(5)と同様の方法で画像の縦筋の評価をした。これはドラム上の傷の形成による画像欠陥の評価となる。

【0081】(7) トナー飛散
10000コピー後の機内汚染の状態を目視で評価した(O(良)→Δ(悪))。

【0082】《評価結果》上記の評価を表1に示したうち凝集物や融着の発生しなかったトナーで現像剤を作用して行った。その結果を表3に示す。

【0083】
【表3】

21

評価 現像剤	評価 F _d (%)	現像性 (μg/cm ²)		転写性 (%)	流動性 (μg/cm ²)	白筋 発生 量	トナー 飛散 量	転写性 (%)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
		初期	10000 コピー																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
				初期	10000 コピー																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
実施例 1-1	現像剤	Y1-1	80	0.80	0.79	98	98	0.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

※ 比較用トナーは固定化時に融着および凝集物の発生しなかったものについて評価した。

【0084】本発明内のもは、何れの特性も問題の無
いに対し、本発明内のもは少なくとも何れかの特性に
【0085】実施例2

(着色粒子製造例1)

(着色粒子製造例1)

成分

ポリエステル樹脂 (ガラス転移温度=57℃)

カーボンブラック

ポリプロピレン

トリエロー17を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子1」とする。

【0086】(着色粒子製造例2) 着色粒子製造例1に

【0087】(着色粒子製造例3) 着色粒子製造例1に

【0088】(着色粒子製造例4) 着色粒子製造例1に

【0089】(着色粒子製造例5) 着色粒子製造例1に

【0090】(着色粒子製造例6) 着色粒子製造例1に

【0091】(着色粒子製造例7) 着色粒子製造例1に

【0092】(着色粒子製造例8) 着色粒子製造例1に

【0093】(着色粒子製造例9) 着色粒子製造例1に

【0094】(着色粒子製造例10) 着色粒子製造例1に

重量部

100

10

2

トリエロー17を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子1」とする。

【0087】(着色粒子製造例3) 着色粒子製造例1に

【0088】(着色粒子製造例4) 着色粒子製造例1に

【0089】(着色粒子製造例5) 着色粒子製造例1に

【0090】(着色粒子製造例6) 着色粒子製造例1に

【0091】(着色粒子製造例7) 着色粒子製造例1に

【0092】(着色粒子製造例8) 着色粒子製造例1に

【0093】(着色粒子製造例9) 着色粒子製造例1に

【0094】(着色粒子製造例10) 着色粒子製造例1に

(13)

22

トレッド112を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「M着色粒子1」とする。
【0088】(着色粒子製造例4) 着色粒子製造例1に於いて、カーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントブルー15:3を用いた他は同様にして着色粒子を得た。これを「C着色粒子1」とする。
【0089】(添加微粒子製造例)
(微粒子1) 乾式シリカ(数平均一次粒子径100nm) 100gに、ヘキサメチルジシラン15gをメタノール中で30分攪拌、濾過、乾燥後、解砕して作製した。
【0090】(微粒子2) 乳化重合法により作製したメ

24

チルメタアクリレート微粒子(数平均一次粒子径50nm)を用いた。
【0091】(トナー製造例) 上記着色粒子と微粒子を三井ベンシエルミキサー(FM-10B)を用いて表4、5に示す条件で予備混合したのち、ジャケットに温水を流通させて同速、時間及び昇温速度を種々変化させ本発明のトナーを得た。以下にその条件及び結果を示す。尚、本実施例2では、特に混合媒体を使用しなかつた。

10 【0092】
【表4】

(14)

25

トナー製造例

	予備混合工程			固 定 化 工 程				
	処理	温度(℃)	周速(m/s)	温度(℃)	保持時間(min)	昇温速度(℃/min)	周速(m/s)	固定化率(%)
実	トナー1Y	有	20	40	20	4.0	20	75
	トナー1M	有	20	40	20	4.0	20	75
	トナー1C	有	20	40	20	4.0	20	75
	トナー1K	有	20	40	20	4.0	20	75
	トナー2Y	有	20	30	20	4.0	20	74
施	トナー2M	有	20	30	20	4.0	20	74
	トナー2C	有	20	30	20	4.0	20	74
	トナー2K	有	20	30	20	4.0	20	74
	トナー3Y	有	25	40	20	4.0	20	76
	トナー3M	有	25	40	20	4.0	20	76
用	トナー3C	有	25	40	20	4.0	20	78
	トナー3K	有	25	40	20	4.0	20	76
	トナー4Y	有	20	40	60	4.0	20	88
	トナー4M	有	20	40	80	4.0	20	88
	トナー4C	有	20	40	60	4.0	20	88
	トナー4K	有	20	40	60	4.0	20	88
	トナー5Y	有	20	40	20	1.0	20	73
	トナー5M	有	20	40	20	1.0	20	73
	トナー5C	有	20	40	20	1.0	20	73
	トナー5K	有	20	40	20	1.0	20	73
	トナー6Y	有	20	40	20	4.0	40	86
	トナー6M	有	20	40	20	4.0	40	86
	トナー6C	有	20	40	20	4.0	40	86
【表5】	トナー6K	有	20	40	20	4.0	40	86
	トナー7Y	有	20	20	20	4.0	20	73
	トナー7M	有	20	20	20	4.0	20	73
	トナー7C	有	20	20	20	4.0	20	73
	トナー7K	有	20	20	20	4.0	20	73
【0093】	トナー8Y	実施用トナー1に同じ	70			4.0	20	90
	トナー8M	実施用トナー1に同じ	70			4.0	20	90
	トナー8C	実施用トナー1に同じ	70			4.0	20	90
	トナー8K	実施用トナー1に同じ	70			4.0	20	90

【表5】

【0093】

(15)

28

予備混合工程				固定化工程			
処理	温度 (℃)	速度 (m/s)	時間 (min)	昇温速度 (℃/min)	固定化度 (%)	凝集物	
比較用	トナー1Y	無	70	20	4.0	20	70
	トナー1M	無	70	20	4.0	20	70
	トナー1C	無	70	20	4.0	20	70
	トナー1K	無	70	20	4.0	20	70
	トナー2Y	有	45	40	4.0	20	91
	トナー2M	有	45	40	4.0	20	91
	トナー2C	有	45	40	4.0	20	91
	トナー2K	有	45	40	4.0	20	91
	トナー3Y	実例トナー1に同じ	70	0	4.0	20	22
	トナー3M	実例トナー1に同じ	70	0	4.0	20	22
実例	トナー3C	実例トナー1に同じ	70	0	4.0	20	22
	トナー3K	実例トナー1に同じ	70	0	4.0	20	22

【0094】（現像剤製造例）

（キャリアの製造法）実施例1と同様な方法、組成で作製した。

【0095】（現像剤製造法）実施例1と同様な方法、組成で作製した。

【0096】《トナー及び現像剤評価》上記方法により作製したトナー及び現像剤は、外添剤の浮きの評価、遊離外添剤の濃度評価、現像剤の帯電立ち上がり評価をそれぞれ行った後、実施例1にてテストを行った。

【0097】《実機評価》実施例1と同様な機器を用いた。

【0098】《評価項目、方法》実機テストは、N. N. 環境条件（20℃、50% R. H.）に於いて、実写評価を10000枚行い、その初回と10000枚後後の帯電量、ホタル、黒ボチの評価をした。

【0099】（1）外添剤浮き
ホソカワミクロン（株）製パウダスタを用い、表1のように作製したトナーを60g使用して、タッピングテストを行い表面に浮いた肉眼にて確認できる外添剤粒子の個数を数えて評価した。

【0100】（2）濃度
日本電色（株）製COH-300Aを用いて、厚さ1cmのセルにトナー0.4mgと水1mlを入れ、濃度の

（粒数透過率/全透過率×100）を測定した。実用上は20%以下であることが望ましい。

【0101】（3）現像剤帯電立ち

上記現像剤製造法に記載されている混合中に混合開始後1分と20分の比をとって帯電立ち上がり性能の評価を行った。0.75以下であることが望ましい。

【0102】実機テスト

（4）帯電量

実施例1にて耐久テストを行い、初期の現像剤の帯電量と10000コピー終了時の帯電量をブローオフ法にて測定した。

【0103】（5）ホタル

画像サンプルより、トナー凝集物によるホタル光状の画像欠陥の評価をした。

【0104】（6）黒ボチ

感光体上に発生する遊離外添剤の凝集物の影響による、黒ボチの画像欠陥の評価をした。

【0105】《評価結果》上記の評価を表4、5に示した。各々のトナーで現像剤を作製して行った。その結果を表6、7に示す。

【0106】

【表6】

(16)

29

評価項目	評価方法	単位	評価基準		評価結果	
			初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実機例	現象例	2-3	25	25	25	25
2-2 実機例	現象例	2-2	25	25	25	25
2-1 実機例	現象例	2-1	25	25	25	25
評価項目	評価方法	単位	初期帯電量	帯電量	初期帯電量	帯電量
2-6 実機例	現象例	2-6	25	25	25	25
2-5 実機例	現象例	2-5	25	25	25	25
2-4 実機例	現象例	2-4	25	25	25	25
2-3 実						

